

## 捕收剂 CSU31 对黄铜矿和黄铁矿浮选的选择性作用

孙小俊, 顾幅华, 李建华, 胡岳华

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 通过浮选实验、吸附量和动电位测定, 考察捕收剂 CSU31 对黄铜矿和黄铁矿浮选性能的影响及作用机理。研究表明: 当 pH=2.7~12.0 时, CSU31 对黄铜矿的捕收能力强, 最大回收率达到 93%, 而对黄铁矿的捕收能力弱, 在 pH 为 7.0~12.0 时, 其回收率小于 10%; 当 pH 为 7.0~11.0 时, 用 CaO 作 pH 调整剂, 黄铁矿回收率低于 5%; CSU31 在黄铜矿和黄铁矿表面的吸附量均随着 CSU31 用量的增加而增大, 但捕收剂在黄铜矿表面的吸附量明显大于在黄铁矿表面的吸附量, CSU31 的吸附造成矿物表面的动电位往负的方向移动, 而且使黄铜矿表面的动电位负移较大。

**关键词:** 黄铜矿; 黄铁矿; 捕收剂; 动电位

中图分类号: TD923+.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)02-0406-05

## Influences of collector CSU31 on chalcopyrite and pyrite flotation

SUN Xiao-jun, GU Guo-hua, LI Jian-hua, HU Yue-hua

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The interaction mechanism of collector CSU31 in flotation of chalcopyrite and pyrite was investigated through flotation experiments, adsorption capacity measurements and Zeta potential experiments. The results show that the collecting ability of CSU31 to chalcopyrite is stronger than that to pyrite at pH=2.7-12.0, and the max recovery of chalcopyrite is 93%. The recovery of pyrite is less than 10% at pH=7.0-12.0. When using CaO as pH regulate, at pH=7.0-11.0, the floatability of pyrite is depressed and the recovery of pyrite is less than 5%. The adsorption capacity of CSU31 onto chalcopyrite surface is more than that onto pyrite surface, and the adsorption capacity of CSU31 onto the minerals surface is proportional to the dosage of CSU31. Zeta potential results prove that addition of CSU31 made electrokinetic potential on pyrite surface negatively increase in all range of the pH value, but the change of chalcopyrite is larger, indicating that the amount of CSU31 adsorption on chalcopyrite surface is greater than that on pyrite surface.

**Key words:** chalcopyrite; pyrite; collector; Zeta potential

黄铜矿、黄铁矿属典型的硫化铜矿物, 一般地, 硫化铜矿物往往与硫化铁矿物共生。含铜黄铁矿的浮选分离, 往往是在石灰造成的强碱性介质中 (pH=11.0~12.0), 采用黄原酸盐或黄原酸盐与二烷基二硫代磷酸盐混合作捕收剂, 优先浮选硫化铜矿物<sup>[1-2]</sup>。由于黄原酸盐类捕收剂对铜硫矿石浮选的选择性较差, 在生产实践中不得不使用大量的石灰等调整剂作

为黄铁矿的抑制剂<sup>[3-8]</sup>。当石灰用量大时, 矿浆的碱度高, 消耗捕收剂多且不利于金、银等资源的综合回收, 而且会带来诸如操作困难、管道结钙、浮选指标波动、成本偏高等问题<sup>[9-11]</sup>。如何在不加或少加石灰情况下实现铜硫矿物的浮选分离一直是浮选工作者研究的重要内容。近年来, 国内外学者围绕这一思路, 开发了一些对铜矿物选择性强的捕收剂, 并获得较好铜硫浮

收稿日期: 2009-02-24; 修回日期: 2009-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674102)

通信作者: 顾幅华(1968-), 女, 江西南昌人, 教授, 从事矿物加工研究; 电话: 0731-88877867; E-mail: guguohua@126.com

选分离指标<sup>[12-13]</sup>。在此,本文作者通过单矿物试验及吸附量测试、动电位测试,研究了一种新型捕收剂CSU31对黄铜矿和黄铁矿的选择性捕收作用及其作用机理。

## 1 试样、药剂及研究方法

### 1.1 试样及药剂

黄铁矿取自广东云浮硫铁矿厂,黄铜矿取自湖北大冶铜录山铜矿厂。矿样经破碎、手选除杂后,进行瓷球磨磨矿、干式筛分,取粒度为0.032~0.074 mm的矿样备用。经化学分析,黄铁矿矿样含Fe 46.22%(质量分数,下同),S 49.51%,纯度为92.89%,黄铜矿矿样含Cu 31.26%,Fe 29.51%,S 34.39%,纯度为90.45%。捕收剂CSU31为中南大学研制;氧化钙、五水硫酸铜、盐酸和氢氧化钠均为分析纯;起泡剂2号油为工业级产品;试验用水均为一次蒸馏水。

### 1.2 试验设备和研究方法

#### 1.2.1 浮选试验

浮选试验采用XFG型挂槽式浮选机,浮选槽容积为40 mL。试验前,取纯矿物2.0 g放入100 mL烧杯中,加蒸馏水后置于超声波仪预处理5 min,然后用蒸馏水清洗2次。浮选流程如图1所示。

浮选回收率 $R$ 按下式计算:

$$R = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%$$

其中: $m_1$ 和 $m_2$ 分别为泡沫产品和槽内产品质量。

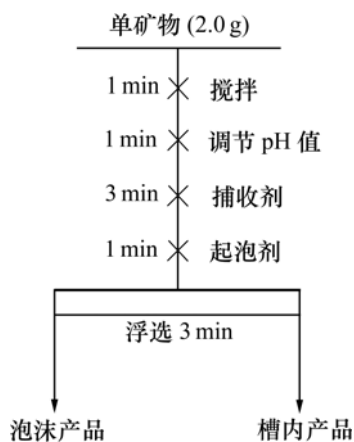


图1 浮选流程

Fig.1 Flotation process

#### 1.2.2 吸附量测定试验

药剂与矿物作用的吸附量测定采用紫外-可见分

光光度计法。称取2.0 g黄铁矿或黄铜矿,加入相应药剂浓度搅拌15 min,离心后取上清液进行测定,然后,计算黄铁矿或黄铜矿对药剂的吸附量。

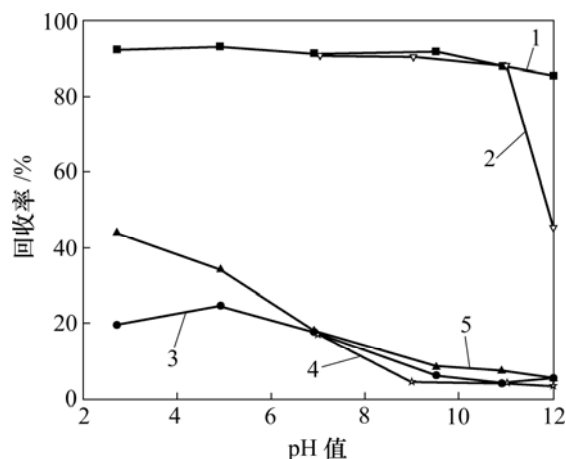
#### 1.2.3 动电位测试

采用美国贝克曼库尔特公司出产的Coulter Delsa 440SX型Zeta电位分析仪测定矿物表面的动电位。该仪器采用的是电泳光散射原理,即多普勒频移方法(Electrophoretic laser scattering, ELS)。将矿样用玛瑙研钵研磨至粒度小于 $5 \mu\text{m}$ ,每次称取50 mg置于100 mL烧杯中,加100 mL蒸馏水,用HCl或NaOH调节pH值,加入(或不加)一定浓度的调整剂或捕收剂,在磁力搅拌器上搅拌5 min,测定矿浆pH值,用Coulter Delsa 440SX分析仪进行电位测定。对每个样品测量3次,取其平均值。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 CSU31的浮选性能

在铜硫浮选分离生产中,矿浆中铜离子的存在往往会活化黄铁矿的浮选,因此,在浮选试验中,不仅需要考查矿浆pH值对浮选行为的影响,而且要考查铜离子对浮选行为的影响。用NaOH, HCl或CaO调节矿浆pH值,固定捕收剂CSU31质量浓度为4 mg/L,硫酸铜浓度为1 mol/L,起泡剂2号油质量浓度为22 mg/L,捕收剂CSU31的捕收性能与pH值的关系如图2所示。



1—黄铜矿, HCl或NaOH调pH值; 2—黄铜矿, CaO调pH值; 3—黄铁矿, HCl或NaOH调pH值; 4—黄铁矿, CaO调pH值; 5—黄铁矿+ $1 \times 10^{-4}$  mol/L铜离子

图2 CSU31捕收性能与矿浆pH值的关系

Fig.2 Relationship between collect capability of CSU31 and pH value of pulp

由图 2 可知：用 NaOH 和 HCl 调矿浆 pH 值时，在整个 pH 范围内(pH=2.7~12.0)，黄铜矿的可浮性都较好，最大回收率为 92.96%；黄铁矿在整个 pH 范围内的可浮性都很差，最大回收率为 24.62%，且 pH 值大于 6.9 以后，黄铁矿可浮性下降很快，回收率低于 10%。与 NaOH 调节 pH 值相比，用 CaO 调节矿浆 pH 值为 7.0~11.0 时，CaO 对黄铜矿的可浮性影响不大，但在 pH 值接近 12.0 时，其回收率明显下降，仅为 45.7%。CaO 对黄铁矿的浮选有较强的抑制作用，黄铁矿回收率低于 17%，在 pH 值大于 9.0 以后基本不能浮选。

当加入 1 mol/L 铜离子时，在酸性条件下，黄铁矿回收率提高较大，pH 值为 2.7 时，黄铁矿回收率达到 44%；在 pH=6.9~12.0 范围内，黄铁矿回收率与不加铜离子时相比相差不大。因为在酸性条件下，加入铜离子后 CSU31 能与黄铁矿表面覆盖的  $\text{Cu}^{2+}$  发生单取代络合反应，从而增加了黄铁矿表面的疏水性。在碱性条件下，矿浆中  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀附在黄铁矿表面，从而降低黄铁矿的可浮性。

铜硫分离通常在中性至弱碱性介质中进行。为了进一步考察 CSU31 的浮选性能，在 pH 值为 9.5 时，进行 CSU31 用量试验，试验结果如图 3 所示。由图 3 可知：当 CSU31 质量浓度从 4 mg/L 增加到 20 mg/L 时，黄铜矿回收率由 91.45% 增加到 95.94%，黄铁矿回收率由 6.53% 增加到 34.2%。可见：CSU31 用量对黄铜矿和黄铁矿浮选回收率的影响较小，说明 CSU31 是一种黄铜矿浮选的高效选择性捕收剂。

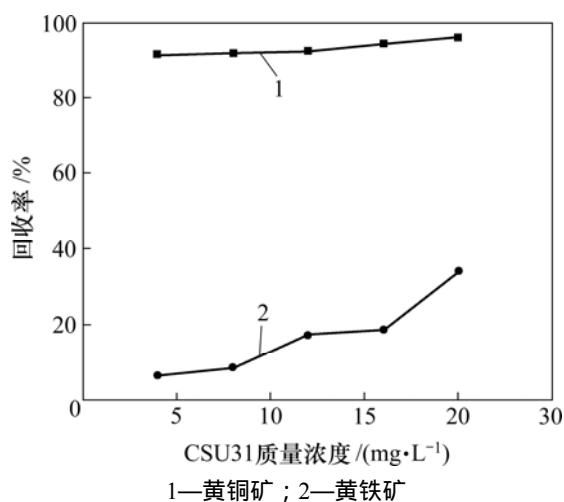


图 3 CSU31 用量对矿物可浮性的影响

Fig.3 Effect of CSU31 dosage on floatability of mineral

单矿物浮选试验结果表明：捕收剂 CSU31 对黄铜矿的捕收能力强，对黄铁矿的捕收能力弱，在不添加抑制剂的情况下可较好地实现黄铜矿与黄铁矿的高效

浮选分离；而且在体系中有铜离子存在时，在低药剂浓度和中性或弱碱性介质中，捕收剂 CSU31 对黄铜矿和黄铁矿的浮选仍然具有较好的选择性。

## 2.2 CSU31 在矿物表面的作用机理

### 2.2.1 CSU31 在矿物表面吸附量的测定

用已知浓度的 CSU31 标准液测定溶液的吸光度。浓度和吸光度之间呈很好的线性关系：

$$A = 0.025c + 0.01$$

式中：A 为吸光度；c 为 CSU31 浓度。

CSU31 在矿物表面的吸附量与 pH 值的关系如图 4 所示。由图 4 可知：固定 CSU31 质量浓度为 4 mg/L 时，在整个 pH 值范围内，黄铜矿表面的药剂吸附量明显超过黄铁矿表面的吸附量；当 pH=2.7~9.5 时，药剂在黄铜矿表面吸附较多，当 pH 值大于 9.5 以后，其吸附量急剧下降；在 pH 值大于 6.9 后，药剂在黄铁矿表面的吸附量急剧下降。

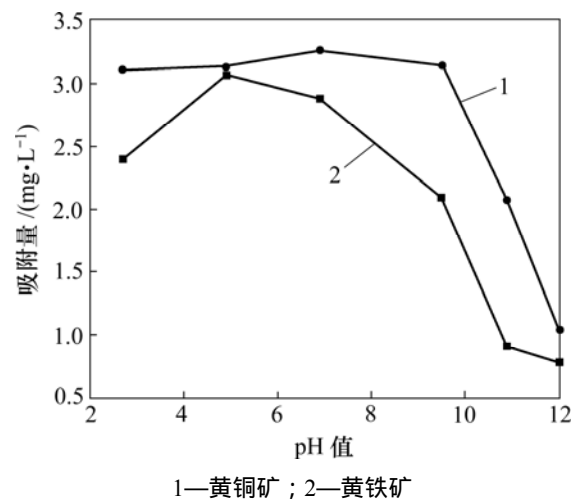


图 4 CSU31 在矿物表面的吸附与 pH 值的关系

Fig.4 Relationship between pH value and adsorption of CSU31

当 pH 值为 9.5 时，CSU31 在矿物表面的吸附量与药剂初始质量浓度的关系如图 5 所示。由图 5 可知，随着 CSU31 初始质量浓度的增加，黄铜矿和黄铁矿对 CSU31 的吸附量都不断增加，但黄铜矿吸附的药剂更多。

### 2.2.2 CSU31 与矿物作用的动电位测试

硫化矿物具有半导体性质，因此，它的电化学性质和电动性质在表征这些矿物表面上发生的、可能影响矿物表面行为的各种反应机制中起着非常重要的作用。动电位作为胶体颗粒的重要参数，已经在许多领域如原料性能分析、选矿和生物领域等得到了广泛应用<sup>[14-16]</sup>。

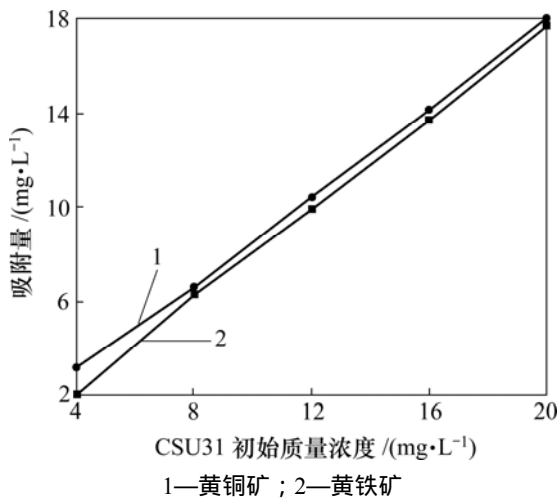
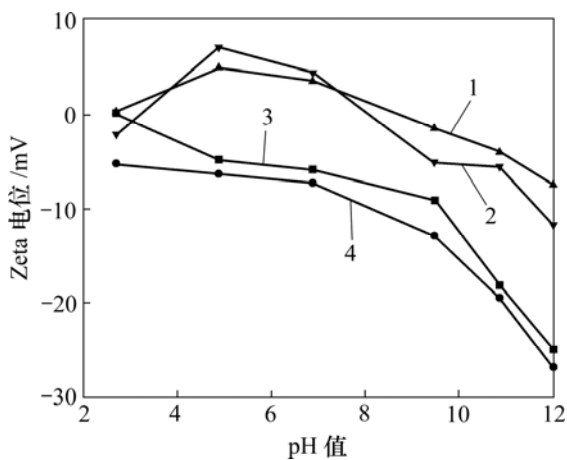


图5 CSU31 在矿物表面的吸附与药剂用量的关系

Fig.5 Relationship between reagent dosage and the adsorption of CSU31

黄铁矿与 CSU31 作用前后的动电位曲线如图 6 所示。由曲线 3 可知: 黄铁矿的等电点约为 3, 与未氧化的黄铁矿的等电点一致, 这表明黄铁矿在样品制备和搅拌中表面性质保存良好。由图 6 中曲线 4 可知: CSU31 的加入对黄铁矿的动电位有一定的影响, 在整个 pH 范围内, 黄铁矿动电位负移, 但负移程度不大。由图 6 中曲线 1 和 2 可知: 加入铜离子后黄铁矿动电位整体正移, 加入铜离子后再加入 CSU31, 黄铁矿动电位负移, 但比不加药剂时的动电位高。结果表明: CSU31 是阴离子捕收剂, 使黄铁矿表面电荷略有负移, 铜离子对 CSU31 捕收剂有微弱的协同作用。

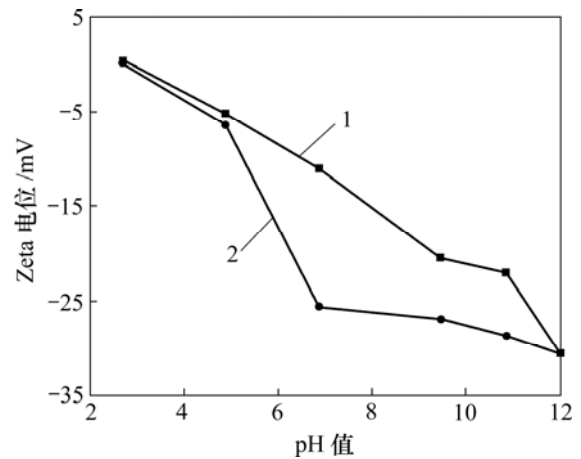


1—黄铁矿+1 × 10<sup>-4</sup> mol/L 铜离子; 2—黄铁矿+1 × 10<sup>-4</sup> mol/L 铜离子+4 mg/L CSU31; 3—黄铁矿, HCl 或 NaOH 调 pH 值; 4—黄铁矿+4 mg/L CSU31

图6 黄铁矿与药剂作用前后的动电位

Fig.6 Zeta potential of pyrite as function of pH value

黄铜矿与 CSU31 作用前后的动电位曲线如图 7 所示。由图 7 中曲线 1 可知: 黄铜矿的等电点约为 3 mV, 与未氧化的黄铜矿的等电点一致。由曲线 2 可知, CSU31 的加入对黄铜矿的动电位有较大的影响, 在整个 pH 范围内, 黄铜矿动电位负移; 当 pH 值大于 4.9 后, 黄铜矿动电位负移较大, 且与图 6 比较, CSU31 捕收剂的加入对黄铜矿表面动电位负移的影响较大, 表明 CSU31 在黄铜矿表面吸附较多, 有利于黄铜矿的浮选, 与浮选规律一致。



1—黄铜矿, HCl 或 NaOH 调 pH 值;

2—黄铜矿+4 mg/L CSU31

图7 黄铜矿与药剂作用前后的动电位

Fig.7 Zeta potential of chalcopyrite as function of pH value

### 3 结论

(1) 采用 CSU31 浮选黄铜矿和黄铁矿。在 pH=2.7~12.0 时, 黄铜矿的可浮性都较好, 最大回收率为 93%; 而黄铁矿在整个 pH 值范围内可浮性都很差, 最大回收率为 24.6%, 在 pH 值大于 6.9 以后, 基本不能浮选。用 CaO 调节矿浆 pH 值, 在 pH 为 7.0~11.0 时, CaO 对黄铜矿的可浮性影响不大, CaO 对黄铁矿的浮选有较强的抑制作用, 黄铁矿回收率低于 17%。试验结果表明: 以 CSU31 为捕收剂, 在低药剂浓度、中性或碱性介质中, 可实现黄铜矿和黄铁矿的选择性浮选分离。

(2) 在 pH=2.7~12.0 范围内, 黄铜矿比黄铁矿吸附药剂量大; 当 pH=9.5 时, 随着 CSU31 药剂用量的增加, CSU31 在黄铜矿和黄铁矿表面的吸附量都增大, 但黄铜矿吸附药剂更多。

(3) CSU31 的加入使黄铁矿和黄铜矿表面的动电位在整个 pH 值范围内负移, 黄铁矿表面动电位负移

程度不大,而黄铜矿表面动电位负移较大,表明其在黄铜矿表面吸附的较多,有利于黄铜矿的浮选,与浮选规律一致。

#### 参考文献:

- [1] 欧乐明,冯其明,沈刚.捕收剂 CSU-A 与黄铜矿作用机理[J].中南大学学报:自然科学版,2003,34(6):603-605.  
OU Le-ming, FENG Qi-ming, SHEN Gang. Reacting mechanism of new collector CSU-A with chalcopyrite[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2003, 34(6): 603-605.
- [2] 胡为柏.浮选[M].北京:冶金工业出版社,1990.  
HU Wei-bo. Flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.
- [3] 张兴,肖雷,王永志.3种细菌对煤中黄铁矿抑制作用的研究[J].中国矿业大学学报,2001,30(6):604-607.  
ZHANG Xing, XIAO Lei, WANG Yong-zhi. Suppression effects of three bacteria on pyrite in coal during flotation process[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2001, 30(6): 604-607.
- [4] 陈建华,冯其明.铜硫浮选分离技术进展[J].矿产保护与利用,1997(4):18-21.  
CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming. The development of Cu-S flotation separation technique[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1997(4): 18-21.
- [5] 戈保梁,张文彬.黄铜矿和黄铁矿的浮选分离[J].昆明工学院学报,1994,19(3):81-84.  
GE Bao-liang, ZHANG Wen-bin. The methods of flotation of chalcopyrite and pyrite[J]. Journal of Kunming Institute of Technology, 1994, 19(3): 81-84.
- [6] 刘智林,许芳.低碱度下组合抑制剂对易浮黄铁矿的抑制机理研究[J].矿冶工程,2005,25(5):33-35.  
LIU Zhi-lin, XU Fang. The research on the inhibitor of pyrite under the condition with low-pH value[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 25(5): 33-35.
- [7] 李崇德,孙传尧.铜硫浮选分离的研究进展[J].国外金属矿选矿,2000(2):2-7.  
LI Chong-de, SUN Chuan-yao. The development of Cu-S flotation separation research[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000(2): 2-7.
- [8] 张东晨,张明旭,陈清如.煤中黄铁矿表面细菌氧化的 XRD 及 SEM/TEM 研究[J].中国矿业大学学报,2005,34(6):761-765.  
ZHANG Dong-chen, ZHANG Ming-xu, CHEN Qing-ru. Research on SEM/TEM and XRD of germ oxidizing pyrite surface in coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2005, 34(6): 761-765.
- [9] 熊道陵,陈湘清,蒋玉仁.含钙物质对黄铜矿和黄铁矿浮选行为的影响[J].湖南有色金属,2004,20(6):8-10.  
XIONG Dao-ling, CHEN Xiang-qing, JIANG Yu-ren. Effect of calcium containing compounds on the flotation behavior of chalcopyrite and pyrite[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2004, 20(6): 8-10.
- [10] 罗仙平,邱廷省,方夕辉,等.黄铁矿低碱介质高效有机抑制剂的选择及其机理研究[J].江西科学,2001,19(2):79-83.  
LUO Xian-ping, QIU Ting-sheng, FANG Xi-hui, et al. Study on selection and mechanism of effective organic depressants of pyrite in low alkaline medium[J]. Jiangxi Science, 2001, 19(2): 79-83.
- [11] 李杰,钟宏,刘广义.硫化铜矿石浮选捕收剂的研究进展[J].铜业工程,2004(4):15-18.  
LI Jie, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. The research progress of collectors for flotation of copper sulfide ore[J]. Copper Engineering, 2004(4): 15-18.
- [12] 孙志健,程新朝.新型捕收剂 BK-330 优先浮选黄铜矿的研究[J].矿冶,2007,16(2):5-8.  
SUN Zhi-jian, CHENG Xin-chao. Research on the preferential flotation for chalcopyrite by using new collector BK-330[J]. Mining & Metallurgy, 2007, 16(2): 5-8.
- [13] Richard R K. Optimizing the industrial flotation performance of sulfide minerals having some natural floatability[J]. Int J Miner Process, 2000, 58: 77-84.
- [14] 顾帼华,钟素娇.方铅矿磨矿体系表面电化学性质及其对浮选的影响[J].中南大学学报:自然科学版,2008,39(1):54-58.  
GU Guo-hua, ZHONG Su-jiao. Electrochemical properties on surface of galena in grinding system and its influence on flotation[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(1): 54-58.
- [15] Dittrich M, Sibling S. Cell surface groups of two picocyanobacteria strains studied by zeta potential investigations, potentiometric titration and infrared spectroscopy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286(2): 487-495.
- [16] LIU Jian-she, WANG Zhao-hui, CHEN Hong, et al. Interfacial electrokinetic characteristics before and after bioleaching microorganism adhesion to pyrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(3): 676-680.

(编辑 赵俊)